

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-031213

(43)Date of publication of application : 31.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/06
H01M 4/50
H01M 4/52
// H01M 6/06

(21)Application number : 2001-215851

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 16.07.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO KENTA
TAKAHASHI AKIO
HONDA KAZUYOSHI
OYA KUNYASU

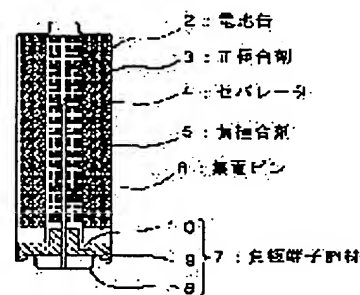
(54) ALKALINE ZINC BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline zinc battery which is excellent in both of heavy load discharge characteristic and storage characteristic.

SOLUTION: In this alkaline zinc battery 1 which has a positive mix 3 containing beta nickel oxyhydroxide as a positive active material, a negative mix 5 using zinc as a negative active material, and an alkaline aqueous solution as an electrolyte, the positive mix 3 is a mixture of beta nickel oxyhydroxide, graphite power, and potassium hydroxide aqueous solution mixed in a ratio of 80:10:10. The beta nickel oxyhydroxide is prepared by chemical oxidation, has almost a globular particle shape, and has a BET specific surface area of 3-50 m²/g. Thereby, the alkaline zinc battery with excellent heavy load discharge characteristic and storage characteristic can be provided.

第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-31213

(P2003-31213A)

(43) 公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/06		H 0 1 M 4/06	D 5 H 0 2 4 E 5 H 0 5 0
4/50		4/50	
4/52		4/52	
// H 0 1 M 6/06		6/06	C
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-215851 (P2001-215851)

(22) 出願日 平成13年7月16日 (2001.7.16)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山本 賢太

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 高橋 昭夫

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

(74) 代理人 100090376

弁理士 山口 邦夫 (外1名)

最終頁に続く

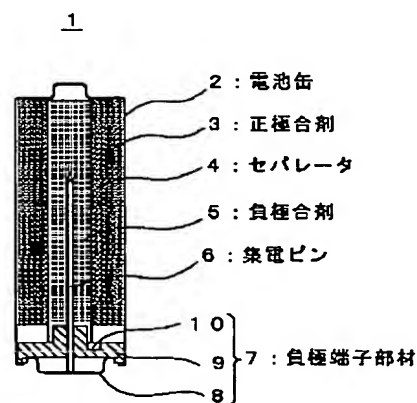
(54) 【発明の名称】 アルカリ亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 重負荷放電特性と保存特性の双方に優れたアルカリ亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤3、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤5、電解液としてアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池1において、正極合剤3は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で80:10:10の割合で混合したものである。そのベータ型オキシ水酸化ニッケルは、化学酸化により製作され、粒子形状が略球状を用い、そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が3~50m²/gの範囲とされる。これにより、重負荷放電特性と保存特性の双方に優れたアルカリ亜鉛電池を提供することが可能となる。

第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項2】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ亜鉛電池。

【請求項3】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、

かつ上記ガンマ型二酸化マンガンのBET法による比表面積が $10 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項4】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項3に記載のアルカリ亜鉛電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびガンマ型二酸化マンガンをを用いたアルカリ亜鉛電池に関する。詳しくは、比表面積が所定の範囲にある化学酸化法で得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびガンマ型二酸化マンガンをを用いることによって、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性および保存特性がともに優れたアルカリ亜鉛電池に係るものである。

【0002】

【従来の技術】近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後ますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。現在、これらの機器には単三サイズの円筒形電池が主に使用されているが、こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】この要求を満たす電池の中で最も普及して

いるのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ性水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガンを、亜鉛とともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源を始め、幅広く用いられている。

【0004】こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描く。このため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かである。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】このような要求を満たす電池として、アルカリ亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用したアルカリ電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。しかしその反面、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、酸素発生が生じやすく、自己放電が大きいという問題を抱えていた。

【0006】この問題を解決する方法としては、例えば特開平10-214621号公報などにおいて、自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル($\gamma\text{-NiOOH}$)を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造のアルカリ亜鉛電池が提案されている。また、比較的高い密度を持つベータ型オキシ水酸化ニッケル($\beta\text{-NiOOH}$)を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造のアルカリ亜鉛電池が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルは比較的低密度のため、これを用いて構成するアルカリ亜鉛電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはガンマ型オキシ水酸化ニッケルより密度が高いため、これを用いて構成するアルカリ亜鉛電池は、放電容量が改良されたが、重負荷放電特性および保存特性の改善が課題となっている。そこで、この発明は、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性に優れ、かつ保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を提供することを目

的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、該ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものである。例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは略球状の形状を呈するものである。

【0009】この発明においては、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とされる。ベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、保存性は向上するが重負荷放電特性が大幅に低下する。一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、重負荷放電特性は優れるが、保存性が低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とされることにより、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）得ることが可能となる。

【0010】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガン（ $\gamma\text{-MnO}_2$ ）を正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、該ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつガンマ型二酸化マンガンのBET法による比表面積が $10 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものである。例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは略球状の形状を呈するものである。

【0011】この発明においては、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンとを混合した正極活物質が使用される。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とされる。ガンマ型二酸化マンガンのBET法による比表面積が $10 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とされる。

【0012】この場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、保存性は向上するが重負荷放電特性が大幅に低下する。一方、ベ

ータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、重負荷放電特性は優れるが、保存性が低下する。ガンマ型二酸化マンガンの比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電反応が二酸化マンガンの存在により阻害されるため、重負荷放電特性が低下する。一方、ガンマ型二酸化マンガンの比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合には、重負荷放電特性は優れるが、保存中に活物質と電解質との自己放電反応が促進されるために、保存性が低下する。

【0013】したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積の範囲が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ とされ、かつガンマ型二酸化マンガンの比表面積が $10 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とされることにより、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）得ることが可能となる。また、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。なお、BET法は、周知のように、BET吸着等温式（S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Tellerにより導かれた吸着吸着等温線を説明する式）を用い、粉粒子の表面に大きさの分かった分子を吸着させ、その量から試料の表面積を求める方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明の第1の実施の形態について説明する。図1は第1の実施の形態としてアルカリ亜鉛電池1の構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1は正極活物質に化学酸化で製作された略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用したものである。このアルカリ亜鉛電池1は、電池缶2と、正極合剤3と、セパレータ4と、負極合剤5と、集電ピン6と、負極端子部材7とから構成されている。電池缶2は、例えばニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶2はアルカリ亜鉛電池1の正極端子も兼ねている。

【0015】正極合剤3は、中空円筒状をしており、電池缶2の内部に配される。この正極合剤3は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。導電剤として用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液も使用可能である。この正極合剤3は、以下のようにして

作製される。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で80:10:10の割合で秤量し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。次に、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤3を得る。

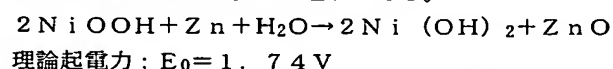
【0016】セパレータ4は、有底円筒状をしており、正極合剤1の内側に配される。例えば、セパレータ5には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用される。負極合剤5は、ゲル状であり、セパレータ4の中に充填される。この負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を、ゲル化剤を用いて電解液である水酸化カリウム水溶液に均一に分散混合させたものである。

【0017】負極端子部材7は、負極端子板8、絶縁体のガスカートケット9および安全弁10とから構成されている。負極端子板8には、黄銅製の集電ピン6が溶接されている。この負極端子部材7は電池缶2の開口部を封口する封口部材としても機能する。

【0018】図1に示すアルカリ亜鉛電池1は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤3を、電池缶2に装入する。次に、有底円筒状のセパレータ4を正極合剤3の中心部に挿入し、該セパレータ4の中にゲル状の負極合剤5を充填する。最後に、電池缶2に負極端子部材7を挿入し、電池缶3の開口部の縁部を内部に折り曲げ、この負極端子部材7を固定する。電池缶2に負極端子部材7を挿入する際、負極端子板8に溶接された集電ピン6は、ゲル状の負極合剤5に差し込まれる。

【0019】図1に示すアルカリ亜鉛電池1において、負極の集電は、負極端子板8に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3と電池缶2とが接続されることで確保されている。なお、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の底の凸部（図示のアルカリ亜鉛電池1の上部）に正極端子が位置している。

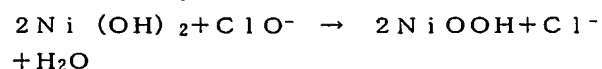
【0020】このアルカリ亜鉛電池1における放電反応および理論起電力は以下の通りである。



このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成される。

【0021】ここで、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルについてさらに説明する。このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化により作製したものである。例えば、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを、適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させ

ることで得ることができる。このときの酸化反応は、以下の通りである。



【0022】このようにベータ型オキシ水酸化ニッケルを化学酸化により作製することで、その過程において、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} といった不純物イオンが液相中に流出して結晶内からある程度除去される。その結果、自己放電のより少ない、一次電池用の活物質に、より適したベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。因に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電は、その結晶中に含まれる NO_3^- 、 CO_3^{2-} といった不純物イオンが電池内で分解して起こると考えられている。

【0023】なお、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルの結晶構造が異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：4.68 g/cm³）が生成され、一方pHがそれより大きな値では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：3.79 g/cm³）が生成される。

【0024】またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルとしては、粒子の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものが用いられる。これにより、本実施の形態における正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状となる。

【0025】通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ（Tap）密度1.4～1.8（g/cm³）、バルク（Bulk）密度1.0～1.4（g/cm³）なのに對し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、タップ（Tap）密度2.0～2.5（g/cm³）、バルク（Bulk）密度1.4～1.8（g/cm³）と、通常品に比べ高密度である。

【0026】タップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度（「かさ密度」ともいう）の測定方法は次の通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量をA（g）、体積をB（cm³）、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた（タッピング）後の体積をC（cm³）とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク（Bulk）密度} = A/B \text{（g/cm}^3\text{）}$$

$$\text{タップ（Tap）密度} = A/C \text{（g/cm}^3\text{）}$$

【0027】また、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度は次の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度は2.2～2.7 g/cm³の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク（Bulk）密度は1.6～2.2 g/cm³の範囲にあることが望ましい。タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限値よりも小

さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

【0028】図1に示すアルカリ亜鉛電池1を、2種の条件で特性評価を行った。条件1として、電池製造後に、20°Cの雰囲気中で1.5Wの定電力放電で放電終止電圧1.0Vに達するまでの放電時間を測定した。次に、条件2として、電池を60°Cの雰囲気中で20日間保存した後に20°Cの雰囲気に戻し、1.5Wの定電力放電で放電終止電圧1.0Vに達するまでの放電時間を測定した。

【0029】ここでは、以下の実施例1～22と比較例1～8のアルカリ亜鉛電池1を検討した。実施例1～22は、正極合剤3に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、BET法による比表面積を0.1～80 m²/gの範囲で変化させたものを用いて、上述したア

ルカリ亜鉛電池の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

【0030】比較例1～4は、正極合剤3に使用するオキシ水酸化ニッケルに、電解酸化法により製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、かつBET法による比表面積を3～50 m²/gの範囲で変化させたものを用いた以外は実施例1～22と同一に電池を作製した。

【0031】比較例5～8は、正極合剤3に使用するオキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作されたガンマ型オキシ水酸化ニッケルを用い、かつBET法による比表面積を3～50 m²/gの範囲で変化させたものを用いた以外は実施例1～22と同一に電池を作製した。これら実施例1～22と比較例1～8を上述の2種の試験条件の測定結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	製造方法	結晶構造	比表面積 (BET法) (m ² /g)	放電時間*		自己放電率 (%)
				製作直後 (min)	60°C20日保存後 (min)	
実施例1	化学酸化	β 型	0.1	6	5.8	3
実施例2			0.5	7	6.7	4
実施例3			1	10	9.5	5
実施例4			2	12	11	8
実施例5			3	24	22	8
実施例6			4	25	23	8
実施例7			5	25	23	8
実施例8			10	26	24	8
実施例9			15	26	24	8
実施例10			20	26	24	8
実施例11			25	26	24	8
実施例12			30	26	24	8
実施例13			35	27	24	11
実施例14			40	27	24	11
実施例15			45	27	23	15
実施例16			50	27	22	19
実施例17			55	27	16	41
実施例18			60	27	14	48
実施例19			65	28	12	57
実施例20			70	28	10	64
実施例21			75	28	9	68
実施例22			80	28	7	75
比較例1	電気酸化	β 型	3	24	10	58
比較例2			15	26	9	65
比較例3			35	26	8	69
比較例4			50	27	6	78
比較例5	化学酸化	γ 型	3	15	14	7
比較例6			15	16	14.7	8
比較例7			35	16	14.6	9
比較例8			50	17	15.4	9

*放電条件：温度20°C、1.5W定電力、放電終止電圧1.0V

【0033】表1の測定結果により、図2の化学酸化法により作製されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積と放電時間及び自己放電率の関係曲線が得られる。図2により、電池の放電時間が長く、かつ自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積は、図中のAの範囲で、即ち、3～50 m²/gの範囲である。即ちオキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が50 m²/gを超える場合、重負荷放電特性は優れるが、保存特性が低下する。また3 m²/g未満の場合、保存特性は向上するが重負荷放電特性

が大幅に低下する。

【0034】また、表1の測定結果により、図3と図4の異なる種類のオキシ水酸化ニッケルを用い、製作した電池の放電時間の比較結果が得られる。図3は、製作直後の放電時間の比較である。図3に示すように、化学酸化法で作られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間と電気酸化法で作られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間がほぼ同じである。また、化学酸化法で作られたガンマ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間と比べて短く

なる。これは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの密度が低いため、一定の正極容積に充填容量が小さく、電池の放電容量が小さくなるためと考えられる。

【0035】図4は、60℃20日保存後の放電時間の比較である。図4に示すように、化学酸化法で作られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間は、電気酸化法で作られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間と化学酸化法で作られたガンマ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間より長くなる。

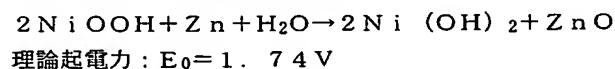
【0036】このように、正極活物質として化学酸化法で製作され、BET法による比表面積が3～50m²/gの範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）得ることが可能となる。

【0037】次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。図5は第2の実施の形態としてアルカリ亜鉛電池1Aの構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1Aは、正極活物質として、化学酸化法で製作された略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと、ガンマ型二酸化マンガンを使用したものである。この図5において、図1と対応部分には、同一符号を付し、その詳細説明は省略する。

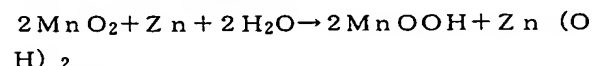
【0038】このアルカリ亜鉛電池1Aは、電池缶2と、正極合剤3Aと、セパレータ4と、負極合剤5と、集電ピン6と、負極端子部材7とから構成されている。正極合剤3Aは、中空円筒状をしており、電池缶2の内部に配される。この正極合剤3Aは、正極活物質としての、化学酸化で作成され、粒子の形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびガンマ型二酸化マンガ、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。その他の構成は、図1に示すアルカリ亜鉛電池1と同様に構成され、同様に作製される。

【0039】図5に示すアルカリ亜鉛電池1Aにおいても、負極の集電は、負極端子板8に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3Aと電池缶2とが接続されることで確保されている。このアルカリ亜鉛電池1Aにおける放電反応および理論起電力は以下の通りである。

NiOOH-Znの放電反応：



MnO₂-Znの放電反応：



理論起電力：E₀ = 1.5～1.65V

このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルから、水酸化ニッケルが生成される。また、二酸化マンガから、オキシ水酸化マンガが生成される。

【0040】図5に示すアルカリ亜鉛電池1Aを、上述した2種の条件で特性評価を行った。ここでは、以下の実施例23～102のアルカリ亜鉛電池1Aを検討した。実施例23～62は、正極合剤1に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、BET法による比表面積を3～50m²/gの範囲で変化させたものを用いた。これに対し混合する二酸化マンガに、ガンマ型の結晶構造を有し、かつBET法による比表面積を5～100m²/gの範囲で変化させたものを用いた。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で30%の配合比とした。それ以外は実施例1～22と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。これら実施例23～62を上述の試験条件で測定した結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	β -NiOOH の配合比 (質量%)	HnO ₂ 比表面積 (BET) (m ² /g)	β -NiOOH 比表面積 (BET) (m ² /g)	放電時間*		自己放電率 (%)
				製作直後 (min)	60°C20日保存後 (min)	
実施例 2 3	30%	7	3	10	9	10
実施例 2 4			20	11	9.5	14
実施例 2 5			35	11	9.5	14
実施例 2 6			50	11	9.5	14
実施例 2 7		9	3	17	14	18
実施例 2 8			20	17	14	18
実施例 2 9			35	17	14	18
実施例 3 0			50	17	14	18
実施例 3 1		10	3	21	17	19
実施例 3 2			20	21	17	19
実施例 3 3			35	21	17	19
実施例 3 4			50	21	17	19
実施例 3 5		30	3	23	18	22
実施例 3 6			20	24	19	21
実施例 3 7			35	24	19	21
実施例 3 8			50	24	19	21
実施例 3 9		50	3	24	19	21
実施例 4 0			20	24	19	21
実施例 4 1			35	24	19	21
実施例 4 2			50	24	19	21
実施例 4 3		70	3	25	20	20
実施例 4 4			20	25	20	20
実施例 4 5			35	26	20	23
実施例 4 6			50	26	20	23
実施例 4 7		80	3	26	20	23
実施例 4 8			20	26	20	23
実施例 4 9			35	26	20	23
実施例 5 0			50	27	21	22
実施例 5 1		82	3	27	15	44
実施例 5 2			20	27	15	44
実施例 5 3			35	28	15	46
実施例 5 4			50	28	14	50
実施例 5 5		84	3	28	11	61
実施例 5 6			20	28	11	61
実施例 5 7			35	28	11	61
実施例 5 8			50	28	11	61
実施例 5 9		90	3	28	8.5	70
実施例 6 0			20	29	8.5	71
実施例 6 1			35	29	8.5	71
実施例 6 2			50	29	8	72

*放電条件：温度20°C、1.5W定電力、放電終止電圧1.0V

【0042】実施例63～102は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で10%、50%とした以外は実施例23～62と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製し

た。これら実施例63～102を上述の試験条件で測定した結果を表3に示す。

【0043】

【表3】

	β -NiOOH の配合比 (質量%)	MnO ₂ 比表面積 (BET) (m ² /g)	β -NiOOH 比表面積 (BET) (m ² /g)	放電時間*		自己放電率 (%)
				製作直後 (min)	60℃20日保存後 (min)	
実施例 6 3	50%	7	3	12	10	17
実施例 6 4			50	12	10	17
実施例 6 5		9	3	18	15	17
実施例 6 6			50	18	15	17
実施例 6 7		10	3	24	19	21
実施例 6 8			50	24	19	21
実施例 6 9		30	3	24	19	21
実施例 7 0			50	24	19	21
実施例 7 1		50	3	24	19	21
実施例 7 2			50	24	19	21
実施例 7 3		70	3	25	19	24
実施例 7 4			50	25	19	24
実施例 7 5		80	3	25	19	24
実施例 7 6			50	25	19	24
実施例 7 7		82	3	25	14	44
実施例 7 8			50	25	13	48
実施例 7 9		84	3	26	11	58
実施例 8 0			50	26	10	62
実施例 8 1		90	3	26	8	69
実施例 8 2			50	26	7	73
実施例 8 3	10%	7	3	9	8	11
実施例 8 4			50	9	8	11
実施例 8 5		9	3	13	11	15
実施例 8 6			50	13	11	15
実施例 8 7		10	3	20	17	15
実施例 8 8			50	20	17	15
実施例 8 9		30	3	21	17	19
実施例 9 0			50	21	17	19
実施例 9 1		50	3	21	17	19
実施例 9 2			50	21	17	19
実施例 9 3		70	3	21	17	19
実施例 9 4			50	21	16	24
実施例 9 5		80	3	22	16	27
実施例 9 6			50	22	16	27
実施例 9 7		82	3	22	11	50
実施例 9 8			50	22	10	55
実施例 9 9		84	3	23	8	65
実施例 100			50	23	7	70
実施例 101		90	3	23	7	70
実施例 102			50	23	6	74

* 放電条件：温度 20℃、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

【0044】表2の測定結果により、図6の二酸化マンガンの比表面積と放電時間及び自己放電率の関係曲線が得られる。この場合、正極活物質中ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比は30%（質量%）で、BET法による比表面積は50m²/gである。図5により電池の放電時間が長く、自己放電率が低くなる二酸化マンガンの比表面積は、図中のBの範囲で、即ち、10～80m²/gの範囲である。また、表3の測定結果により、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比を10%、50%（質量%）に変化させてもBET法の比表面積の特定による効果が確認できる。

【0045】このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積が3～50m²/gの範囲とし、かつガンマ型二酸化マンガンのBET法による比表面積が10～80m²/gの範囲とすることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンを混合して用いることにより、正極/負極の反応面積を減少さ

せることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

【0046】

【発明の効果】この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、そのBET法による比表面積を3～50m²/gの範囲とするものであり、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。

【0047】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、化学酸化法で製作され、粒子形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積を3～50m²/gの範囲とし、かつガンマ型二酸化マンガンのBET法による比表面積を10～80m²/gの範囲とするも

のであり、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができ、またこの発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることができ、さらに、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減できる。

【0048】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

【図2】化学酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケルの比表面積と放電時間及び自己放電率の関係を示す図

である。

【図3】オキシ水酸化ニッケルの種類が異なる場合、製作直後の放電時間の比較を示す図である。

【図4】オキシ水酸化ニッケルの種類が異なる場合、60℃20日保存後の放電時間の比較を示す図である。

【図5】第2の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

【図6】正極活物質中ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比30質量%の時、二酸化マンガンの比表面積と放電時間及び自己放電率の関係を示す図である。

【符号の説明】

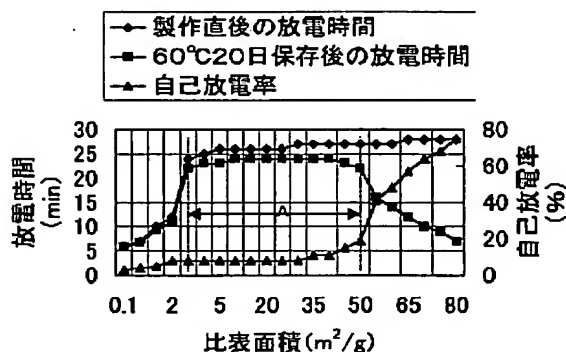
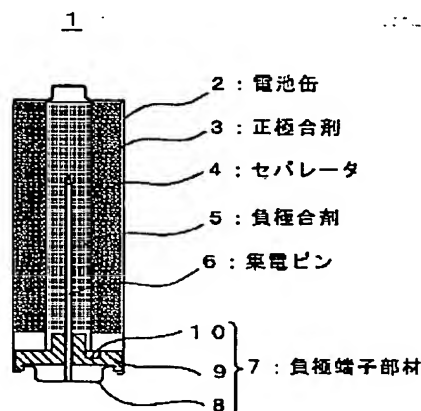
- 1, 1A・・・アルカリ亜鉛電池、2・・・電池缶、3, 3A・・・正極合剤、4・・・セパレータ、5・・・負極合剤、6・・・集電ピン、7・・・負極端子部材、8・・・負極端子板、9・・・ガスケット、10・・・安全弁

【図1】

【図2】

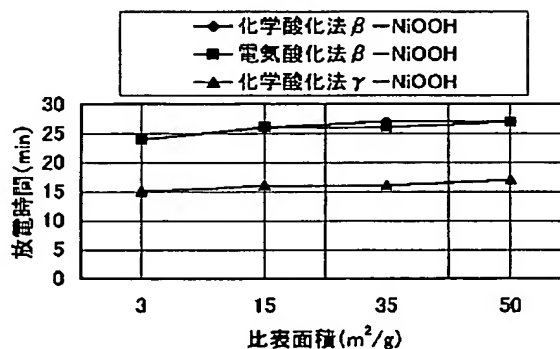
第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池

化学酸化法β-NiOOHの比表面積と放電時間及び自己放電率の関係



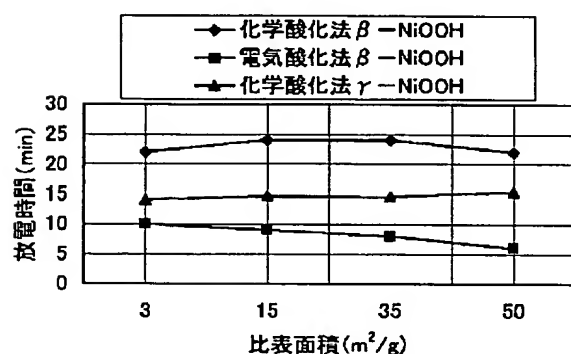
【図3】

製作直後の放電時間の比較



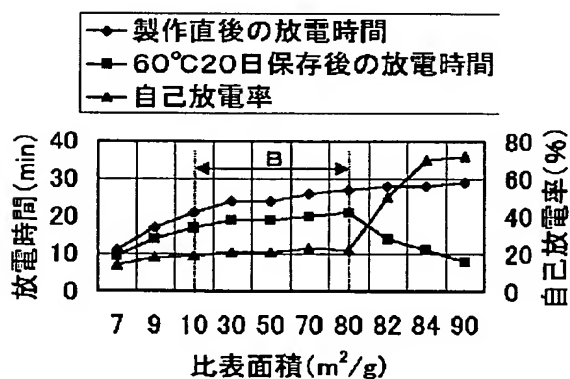
【図4】

60℃20日保存後の放電時間の比較



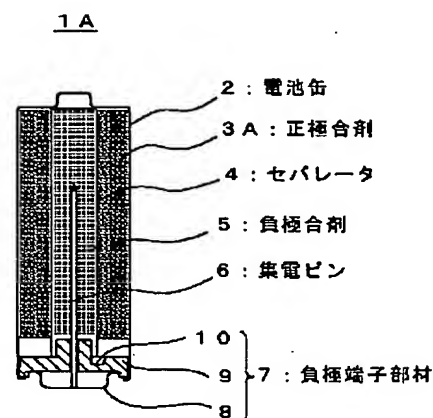
【図6】

正極活物質中 β-NiOOH の配合比 30 質量% の時
二酸化マンガンの比表面積と放電時間及び自己放電率
の関係



【図5】

第2の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



フロントページの続き

(72)発明者 本田 一良
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

(72)発明者 大矢 邦泰
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA03 AA14 BB11 CC02
FF07 FF31 FF38 HH00
5H050 AA02 AA09 BA11 CA03 CA05
CA29 CB13 FA17 GA15 HA07